



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

FR 00/02123

10/049505  
13 SEP. 2000

FR 00/02123

Bescheinigung

Certificate

Attestation

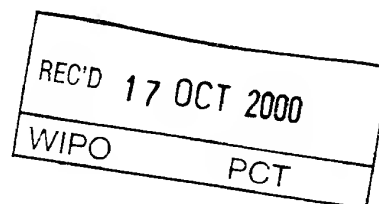
Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

99402058.4



## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts:  
Im Auftrag

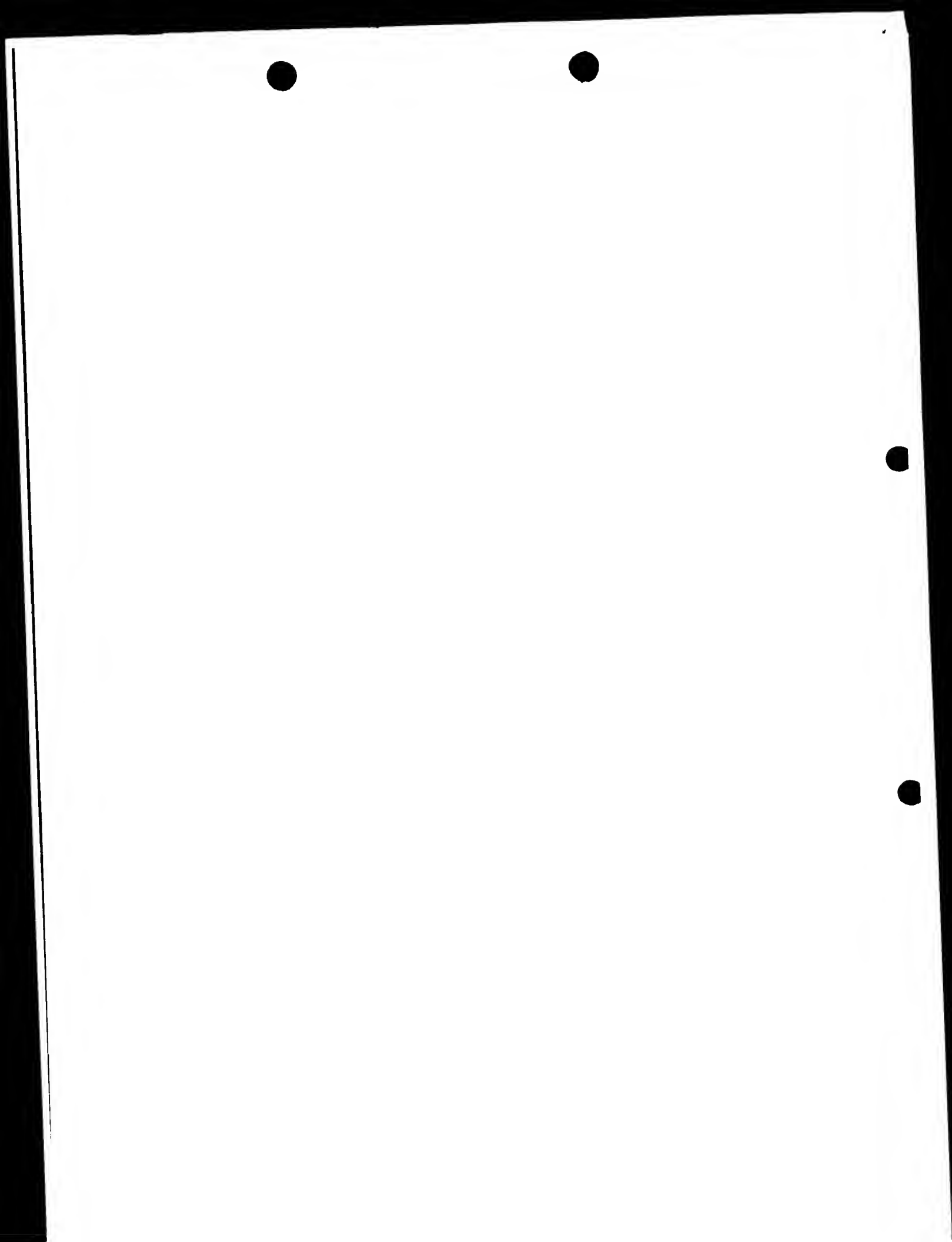
For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE,  
LA HAYE, LE

04/09/00





Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr  
Application no  
Demande n° 99402058.4

Anmeldetag  
Date of filing  
Date de dépôt 13/08/99

Anmelder  
Applicant(s)  
Demandeur(s)  
FORT JAMES FRANCE  
68320 Kunheim  
FRANCE

Bezeichnung der Erfindung  
Title of the invention  
Titre de l'invention

Procédé pour fixer une charge minérale sur des fibres cellosiques et procédé de fabrication d'une  
feuille de papier

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat  
State  
Pays

Tag  
Date  
Date

Aktenzeichen  
File no  
Numéro de dépôt

Internationale Patentklassifikation  
International Patent classification  
Classification internationale des brevets

D21H17/70, D21C9/00, D21H17/67

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten  
Contracting states designated at date of filing AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE  
Etats contractants désignés lors du dépôt

Bemerkungen  
Remarks  
Remarques



**PROCEDE POUR FIXER UNE CHARGE MINERALE  
SUR DES FIBRES CELLULOSIQUES  
ET PROCEDE DE FABRICATION D'UNE FEUILLE DE PAPIER**

5 L'invention concerne un nouveau procédé pour fixer des charges minérales sur des fibres cellulosiques en suspension aqueuse. La fixation des charges minérales par exemple le calcium, sur les fibres peut se faire au moyen d'une réaction chimique entraînant la précipitation d'un composé chimique insoluble par exemple le carbonate de calcium, qui vient se fixer sur les fibres et fibrilles de cellulose. Les fibres  
10 cellulosiques sur lesquelles sont solidement fixées ces charges minérales sont utilisées pour la fabrication de papier.

Tout le domaine industriel papetier est concerné. L'invention peut en effet s'appliquer à la fabrication des papiers habituellement chargés en matières minérales tels que les papiers d'impression et écriture comme le papier couché, les papiers de  
15 presse comme le papier journal et le papier couché léger (destiné aux magazines), les papiers minces comme le papier à cigarettes.

L'invention peut également s'appliquer à la fabrication d'autres types de papiers tels que les papiers absorbants à usage sanitaire et domestique qui ne sont pas classiquement chargés en matières minérales.

20 Les fibres cellulosiques sont des fibres papetières, courtes ou longues. Les suspensions aqueuses de fibres sont préparées à partir de tout type de pâte : pâte chimique, blanchie ou écrue, pâte mécanique ou thermomécanique ou les mélanges de ces différentes pâtes. La pâte peut aussi être obtenue par un procédé de désencrage de vieux papiers ou papiers de récupération.

25 On peut directement ajouter des charges minérales dans la fabrication d'une feuille de papier.

Parmi les charges minérales classiquement ajoutées, les carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), naturels ou synthétiques, sont le plus souvent utilisés. On les ajoute aux fibres papetières pour améliorer les caractéristiques et propriétés des produits  
30 papetiers. Les charges minérales peuvent fournir différentes propriétés au papier. Du fait de leur structure cristalline et leur morphologie particulière, elles apportent au papier, la blancheur, l'opacité, améliore l'épaisseur etc... Elles sont d'une utilisation intéressante sur le plan économique, diminuant le coût des matières premières, étant moins chères que les fibres.

35 Mais toute la difficulté réside dans la fixation de ces charges aux fibres cellulosiques et en particulier dans la solidité de la liaison charges-fibres. Habituellement, les charges ne restent pas au contact des fibres lors du procédé de fabrication d'une feuille de papier. En effet, les particules fines minérales ont

tendance à ne pas rester dans le matelas fibreux formé par la feuille et une partie de ces particules se retrouve dans les eaux du procédé, récupérées et/ou rejetées.

5 Ce phénomène est classique lors de la fabrication de papiers absorbants tels que la ouate de cellulose, qui sont des papiers de faible grammage fabriqués à grande vitesse soit par un procédé conventionnel, c'est-à-dire séchés et crêpés, soit par un procédé utilisant un séchage par soufflage traversant.

En outre, dans le cas où une partie des charges minérales est retenue dans le matelas fibreux, elles se répartissent de manière irrégulière dans l'épaisseur de la feuille de papier.

10 Afin de résoudre ce problème, on a ajouté des agents de rétention pour mieux retenir les charges minérales sur les fibres.

Depuis 1945, de nombreuses publications et brevets antérieurs décrivent des procédés de précipitation de charges minérales sur des fibres afin d'améliorer la rétention des charges et éviter l'addition d'agents de rétention. Ces procédés reposent  
15 sur des réactions chimiques telles que des réactions d'addition ou de double décomposition. Certains procédés visent plus particulièrement la précipitation de charges minérales dans la partie creuse des fibres afin de ne pas modifier les propriétés mécaniques des fibres et donc du papier, qui sont généralement diminuées par la présence des charges.

20 En règle générale, le procédé de fixation consiste à introduire dans une suspension aqueuse relativement concentrée en fibres, un premier réactif à base de l'un des cations formant le futur précipité, par exemple l'oxyde de calcium ou hydroxyde de calcium ou de la chaux éteinte.

Suivant les procédés décrits par les demandes de brevet JP-A-60-297382  
25 (HOHUETSU SEISHI) et FR-B1-2 689 530 (AUSSEDAT REY), après la dilution de la suspension aqueuse concentrée en fibres et en hydroxyde de calcium, on injecte du gaz carbonique pour précipiter le carbonate de calcium.

La demande internationale WO 92/15754 propose au contraire d'injecter le  
30 dioxyde de carbone sous pression au contact de la suspension aqueuse de fibres très concentrée pour fixer les précipités à la fois à l'intérieur des fibres, sur les parties creuses internes des fibres, et dans les parois des fibres.

D'autres demandes de brevet ou brevets révèlent des procédés plus complexes à base de sels de calcium. Une étape supplémentaire est prévue pour éliminer l'un des  
35 produits de la réaction de double décomposition. C'est le cas des brevets américains US 4 510 020 (GREEN) et US 2 583 548 (GRAIG).

Ce dernier brevet décrit un procédé consistant à d'abord imprégner les fibres de chlorure de calcium, puis faire réagir ce sel avec du carbonate de sodium et effectuer ensuite un lavage afin d'éliminer le chlorure de sodium.

Le brevet américain US 3 029 181 (THOMSEN) divulgue un procédé similaire utilisant du carbonate d'ammonium.

Un grand nombre de charges minérales, précipitables suivant un procédé utilisant une réaction du type double décomposition, sont données dans la description  
5 de la demande internationale WO 91/04138.

Mais tous les procédés de précipitation connus et décrits antérieurement font appel à des moyens chimiques et physiques qui nécessitent des étapes annexes de préparation, telles que la solubilisation des réactifs utilisés, la dilution ou la concentration des suspensions aqueuses de fibres, la filtration ou le lavage pour créer  
10 les conditions de précipitation.

Ces étapes alourdissent considérablement les procédés de fabrication du papier.

En effet, il est nécessaire d'ajouter des équipements industriels périphériques afin de mettre en œuvre ces étapes : bacs de mélange, réacteurs à forte agitation  
15 fonctionnant en discontinu, filtres, etc...

Les temps de réactions chimiques souvent longs impliquent l'utilisation de tels équipements. De ce fait, il est généralement nécessaire de construire une unité de production pour la préparation de fibres chargées, à côté des installations classiques pour la mise en œuvre du procédé de fabrication du papier.

Par conséquent, les procédés de l'art antérieur décrits précédemment ne sont pas habituellement utilisés industriellement et ne peuvent pas concurrencer les préparations "ex situ" des charges.

La plupart des procédés actuels de fabrication de papier continuent d'utiliser des suspensions de matières minérales déjà préparées avant leur adjonction à la suspension de fibres. Dans ce cas, des agents de rétention sont incorporés afin de  
25 retenir les charges sur les fibres au cours du procédé de fabrication du papier.

L'invention a pour but de proposer un procédé qui permette de résoudre les problèmes rencontrés avec les procédés de l'art antérieur.

L'invention a pour but de supprimer l'addition d'agents de rétention et d'éliminer toute étape annexe de préparation afin d'intégrer la fixation des charges en  
30 ligne ou "in situ" dans le procédé général de fabrication du papier.

Pour ce faire, l'invention a pour solution d'utiliser comme milieu réactionnel les eaux du procédé de fabrication du papier, à savoir l'eau contenue dans la suspension aqueuse de fibres, pour l'étape de fixation des charges minérales sur les  
35 fibres cellulosiques.

En effet, ces eaux sont un réservoir d'ions et de minéraux qui peuvent potentiellement précipiter.

L'invention consiste donc à utiliser ce réservoir d'ions présents en équilibre ionique dans la suspension aqueuse de fibres. On considère que l'ensemble des eaux du procédé de fabrication du papier forme un seul milieu réactionnel de précipitation.

Dans la description qui suit, on définira ces eaux par l'expression "une suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière".

5 Ce nouveau procédé permet une intégration en ligne de l'étape de précipitation des charges minérales sur les fibres dans le procédé plus général de fabrication du papier. Il utilise toute la quantité des eaux du procédé sans les traiter particulièrement. Il est tout à fait applicable industriellement et évite l'utilisation d'agents supplémentaires de rétention.

10 Selon une caractéristique essentielle de l'invention, le procédé pour fixer une charge minérale sur des fibres cellulosiques en suspension aqueuse, consiste à utiliser comme milieu réactionnel une suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière, comprenant au moins des hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et à ajouter audit milieu réactionnel, 15 un hydroxyde de la charge minérale, pour précipiter des carbonates ou silicates de la charge minérale sur les fibres.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la suspension aqueuse de fibres cellulosiques comprend des hydrogénocarbonates de sodium.

20 Selon une autre caractéristique de l'invention, la suspension aqueuse de fibres cellulosiques comprend de plus des hydrogénocarbonates de calcium et/ou de magnésium.

Selon encore une caractéristique de l'invention, le titre alcalimétrique complet de la suspension aqueuse est compris entre 2 et 30° F.

25 Selon une autre caractéristique de l'invention, l'hydroxyde de la charge minérale est un hydroxyde de calcium.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une feuille de papier.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, ce procédé consiste à :

30 a) préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique, ou de leurs mélanges, comprenant en équilibre ionique au moins des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et des ions hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates ;

35 b) ajouter à ladite composition de fabrication, un hydroxyde d'une charge minérale pour fixer ladite charge minérale sur les fibres papetières, et

c) former une feuille de papier humide sur une machine à papier à partir des fibres papetières ainsi chargées en suspension et sécher ladite feuille.



Selon une caractéristique supplémentaire de l'invention, le procédé consiste de plus à :

d) récupérer les eaux d'égouttage de l'étape c) et injecter dans celles-ci un gaz comprenant du dioxyde de carbone pour neutraliser et stabiliser le pH desdites eaux, et

e) recycler les eaux ainsi traitées dans la composition de fabrication de l'étape a).

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la composition de fabrication est obtenue à partir d'une pâte issue d'un procédé de désencrage de vieux papiers.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit, illustrée par le dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 représente le schéma fonctionnel d'un procédé de fabrication d'une feuille de papier selon l'invention.

L'invention repose donc sur l'utilisation des eaux issues de la fabrication de la pâte ou du papier à l'intérieur du procédé de fabrication du papier, comme réservoir d'ions et même de charges minérales, potentiellement précipitables.

Généralement, les eaux présentes dans un procédé de fabrication de papier, telles que la composition de fabrication qui est une suspension aqueuse de fibres cellulosiques, comprennent un grand nombre d'ions en équilibre ionique. Les plus fréquents sont les suivants :  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$  (ions hydrogénocarbonates),  $CO_3^{2-}$  (ions carbonates),  $(nSiO_2)O^{2-}$  (ions silicates),  $Na^+$  (ion sodium),  $Ca^{2+}$  (ion calcium),  $Mg^{2+}$  (ion magnésium).

Ces eaux comprennent également du dioxyde de carbone provenant soit du dioxyde de carbone atmosphérique, soit des eaux de la nappe souterraine ou nappe phréatique qui sont utilisées dans la suspension, soit d'une neutralisation chimique par du dioxyde de carbone industriel ou récupéré.

Les eaux contiennent donc habituellement des carbonates ( $CO_3^{2-}$ ), des hydrogénocarbonates ( $HCO_3^-$ ), et du dioxyde de carbone dissous, selon la valeur du pH.

Les eaux récupérées ou recyclées dans les procédés de fabrication du papier contiennent des ions minéraux. Dans le cas particulier des eaux issues d'un procédé de désencrage, les ions sodium sont en quantités plus importantes et sont sous la forme d'hydrogénocarbonates lorsque les neutralisations inhérentes au procédé de désencrage sont effectuées à partir de dioxyde de carbone. Dans ce cas, le rapport molaire des ions sodium par rapport à d'autres ions de métaux alcalino-terreux, est souvent supérieur à deux. L'ion sodium participe de ce fait de manière très active aux équilibres ioniques.

D'une manière générale, la suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière comprend :

- entre 20 et 1000 ppm (parties par million) d'ions sodium,
- entre 5 et 200 ppm d'ions calcium, et
- entre 5 et 200 ppm d'ions magnésium.

5 Les cations sont équilibrés en majorité par la présence des ions hydrogéné-carbonates. Celle-ci est mesurée par le titre alcalimétrique complet (ou TAC). Ce titre est compris entre 2 et 30° F. Les eaux issues d'un procédé de désencrage de vieux papiers, se caractérisent par un TAC relativement élevé, du fait de la présence d'une quantité importante d'ions sodium en équilibre avec les ions hydrogénocarbonates.

10 Des exemples de composition de suspension aqueuse de fibres cellulosiques pouvant être utilisées dans l'invention, sont donnés ci-après.

Une suspension aqueuse de fibres obtenue à partir de pâte vierge et d'eaux provenant de nappe souterraine, a la composition suivante :

- 20 à 100 ppm ou plus d'ions sodium
- 8 à 20 ppm ou plus d'ions magnésium
- 15 - 20 à 80 ppm ou plus d'ions calcium
- 100 à 400 ppm ou plus de dioxyde de carbone sous la forme de dioxyde de carbone dissous, ions carbonates et ions hydrogénocarbonates.

Une suspension aqueuse de fibres obtenue à partir des eaux issues d'un procédé de désencrage, a la composition suivante :

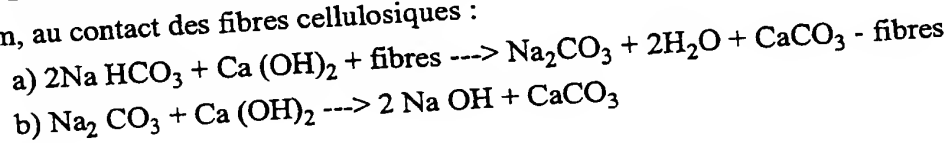
- 20 - 150 à 250 ppm ou plus d'ions sodium
- 20 à 80 ppm ou plus d'ions calcium
- 8 à 20 ppm ou plus d'ions magnésium
- 200 à 800 ppm ou plus de dioxyde de carbone sous la forme de dioxyde de carbone dissous, ions carbonates et ions hydrogénocarbonates.

25 L'invention propose d'utiliser les équilibres ioniques de la suspension aqueuse à base de fibres cellulosiques pour fixer des charges minérales sur les fibres par insolubilisation ou précipitation.

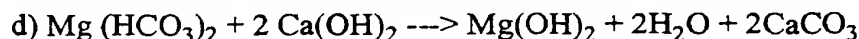
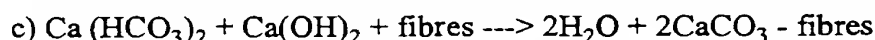
Elle vise plus particulièrement l'utilisation des propriétés des ions hydrogéné-carbonates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux qui, en présence d'un hydroxyde de calcium (l'unique réactif), réagissent pour former un précipité de carbonate de calcium qui vient se fixer sur les fibres et fibrilles de cellulose.

30 Plus précisément, l'invention consiste à utiliser les ions hydrogénocarbonates en équilibre avec les ions sodium, et à un degré moindre avec les ions calcium et magnésium comme source d'ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), afin de précipiter un complexe à base essentiellement de carbonate de calcium par addition d'hydroxyde de calcium.

35 Entre autres, les réactions suivantes se réalisent après addition d'hydroxyde de calcium, au contact des fibres cellulosiques :



Les réactions secondaires suivantes peuvent également apparaître :



D'autres composés peuvent également précipiter sous la forme de silicates ou  
5 de carbonates métalliques selon la composition des eaux utilisées, et venir se fixer sur les fibres.

L'hydroxyde de calcium est ajouté sous forme soluble ou de préférence sous forme de lait (lait de chaux) très concentré. Le lait comprend des particules d'hydroxyde de calcium d'un diamètre moyen inférieur à 6  $\mu\text{m}$ .

10 Le volume d'hydroxyde de calcium ajouté sous forme de lait, peut être très faible, dans un rapport pouvant aller jusqu'à 1 pour 1000. Cette concentration facilite l'intégration de cette étape en ligne, dans le procédé de fabrication du papier et a surtout un effet bénéfique sur la répartition des cristaux sur l'ensemble des fibres. En effet, grâce à la réaction quasi instantanée de ce faible volume avec la suspension des  
15 fibres, on a une forte basicité temporaire concentrée au contact des fibres, qui favorise l'accrochage chimique du précipité sur les fibres.

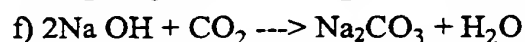
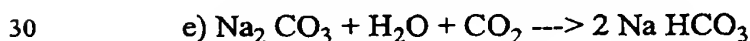
Une fois la réaction de précipitation terminée, le pH de la suspension aqueuse de fibres est généralement modifié ainsi que les conditions ioniques propres à la formation de la feuille. Il est donc éventuellement nécessaire d'ajuster le pH en le  
20 neutralisant et le stabilisant.

Pour ce faire, on ajoute un acide tel que du dioxyde de carbone pour amener le pH à la valeur souhaitée. Ceci n'a pas d'influence notable sur les composés précipités.

Cette addition de dioxyde de sodium permet en outre de régénérer des hydrogénocarbonates alcalins. La suspension aqueuse retrouve ainsi un équilibre ionique.

25 Industriellement, on peut injecter des gaz contenant du dioxyde de carbone récupéré des gaz de combustion de chaudière par exemple, éventuellement enrichi de dioxyde de carbone pur. En effet, en milieu alcalin, le dioxyde de carbone dilué réagit instantanément.

Les réactions suivantes s'effectuent :



Et si le gaz est ajouté en excès, les réactions suivantes se produisent :



35 L'ensemble de ces réactions permet donc de stabiliser le pH aux valeurs souhaitées.

Il est à noter que les ions sodium, recyclés avec les eaux issues d'une fabrication papetière, ont une fonction essentielle. Ils fournissent d'abord des ions hydrogénocarbonates pour la précipitation instantanée du carbonate de calcium

(réaction a)), puis captent de manière instantanée les ions hydrogénocarbonates provenant du dioxyde de carbone injecté (réaction e)) afin de stabiliser le pH et régénérer les équilibres ioniques.

5 Au moyen du procédé selon l'invention, on peut fixer beaucoup de minéraux au contact des fibres et participer à une amélioration du recyclage des eaux issues des procédés de fabrication du papier.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une feuille de papier intégrant parmi ses étapes essentielles, une étape de fixation de charges minérales sur les fibres, telle que décrite précédemment.

10 Ce procédé est illustré par le schéma fonctionnel de la figure 1.

De manière classique, un procédé de fabrication d'une feuille de papier consiste à :

15 - préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique, ou de leurs mélanges, et

- former une feuille de papier en déposant les fibres sur une toile pour former une nappe de fibres qui, dans le cas du papier en ouate de cellulose, est ensuite séchée de manière conventionnelle sur un cylindre chauffé ou encore Yankee puis crêpée, ou séchée suivant un procédé dit de soufflage traversant.

20 La composition de fabrication de départ comprend en équilibre ionique au moins des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux, et des ions hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates.

De préférence, la composition de fabrication comprend en équilibre des ions hydrogénocarbonates et des ions sodium et alcalino-terreux.

25 Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une feuille de papier comprend après l'étape de préparation ou de fourniture de la composition de fabrication, une étape d'addition d'un hydroxyde d'une charge minérale pour fixer la charge minérale sur les fibres papetières, avant l'étape de formation de la feuille.

30 Le cas échéant, afin de neutraliser et stabiliser le pH de la composition de fabrication après fixation de la charge minérale, un gaz contenant du dioxyde de carbone est injecté.

Cet ajustement du pH peut avoir lieu dans la suspension aqueuse de fibres où les charges minérales sont fixées sur les fibres, avant la formation de la feuille.

35 Mais industriellement, cet ajustement a lieu de préférence après la formation de la feuille, dans les eaux blanches ou eaux d'égouttage récupérées lors de l'étape de formation de la feuille. Ces eaux d'égouttage contiennent des fibres fines et des charges minérales.

On injecte alors le gaz contenant du dioxyde de carbone dans le silo des eaux d'égouttage. Les fibres sont ensuite récupérées à raison d'environ 5 % et les eaux

regénérées sur le plan ionique comportant à nouveau des ions hydrogénocarbonates sont recyclées à raison de 95 % dans la composition de fabrication de départ.

Les étapes relatives au procédé de fixation des charges minérales sur les fibres sont donc intégrées dans le procédé "in situ" de fabrication d'une feuille de papier sans modification de l'équipement ni installations supplémentaires.

De ce fait, ce procédé est très avantageux et permet de fixer des charges minérales sur les fibres directement au cours du procédé de fabrication d'une feuille de papier.

Les exemples qui suivent résultent d'essais en laboratoire et illustrent le procédé de fixation d'une charge minérale sur des fibres papetières à partir de suspensions aqueuses de différentes origines.

#### Exemple 1

On prépare une suspension aqueuse de fibres cellulosiques à partir de fibres vierges mises en suspension dans une eau de nappe phréatique.

Dans un réacteur de 100 litres, on introduit 100 litres de la suspension aqueuse de fibres ayant la composition chimique suivante : (ppm = parties par million)

- Fibres	: 2300 ppm
- Hydrogénocarbonates	: 210 ppm
- Calcium	: 60 ppm
- Sodium	: 25 ppm
- Magnésium	: 8 ppm
- Dioxyde de carbone dissous	: 5 ppm

Le pH est voisin de 8.

Puis sous agitation moyenne, on ajoute 100 grammes d'un lait de chaux concentré à 20 %, soit 20 g de  $\text{Ca}(\text{HO})_2$  ou 10,8 g de calcium. Les particules d'hydroxyde de calcium ont un diamètre moyen inférieur à 6 microns. En moins de 60 secondes, le pH se stabilise vers 10,7.

Après précipitation, la suspension aqueuse (sans tenir compte de la très faible dilution) a la composition suivante :

- Fibres	: 2300 ppm
- Carbonates de calcium	: 305 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates	: 25 ppm
- Calcium	: 45 ppm
- Sodium	: 25 ppm
- Magnésium	: 5 ppm
- Dioxyde de carbone dissous	: traces

On prélève un échantillon pour fabriquer une formette de papier selon la méthode classique (Formette Franck). A partir de cette suspension, on peut fabriquer

des formettes riches en carbonate de calcium fixé. On trouve un taux de rétention proche de 90 %, à partir d'un grammage de 25 g/m<sup>2</sup>, ceci sans ajouter d'agent de rétention. Au-delà de 80 g/m<sup>2</sup>, le taux de rétention devient proche de 100 %. La formette contient environ 11,7 % de carbonate de calcium.

- 5 On peut ramener le pH vers des valeurs plus faibles en injectant dans la suspension un gaz contenant 10 % de dioxyde de carbone ou plus, en neutralisant la soude, l'hydroxyde de magnésium et l'hydroxyde de calcium soluble.

Après injection du dioxyde de carbone pour obtenir un pH voisin de 8, la suspension aqueuse a la composition suivante :

- 10 - Fibres : 2300 ppm  
- Carbonates de calcium : 325 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)  
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 120 ppm  
- Calcium : 40 ppm  
15 - Sodium : 25 ppm  
- Magnésium : 8 ppm  
- Dioxyde de carbone dissous : 30 ppm

- 20 De la même manière que précédemment, on peut fabriquer des formettes contenant un peu plus de charges, environ 12,5 %, car le calcium neutralisé s'est déposé sur les fibres. Une injection supplémentaire de dioxyde de carbone permet de retrouver les principales qualités initiales de l'eau, en particulier la composition en calcium et hydrogénocarbonates.

#### Exemple 2 :

- 25 On prépare une suspension aqueuse de fibres cellulosiques à partir d'une suspension de fibres issues d'un procédé de recyclage ou désencrage de vieux papiers.

Dans un réacteur de 100 litres, on introduit 100 litres de la suspension ayant la composition suivante : (ppm = parties par million) :

- 30 - Fibres : 2300 ppm  
- Hydrogénocarbonates : 450 ppm  
- Calcium : 60 ppm  
- Sodium : 160 ppm  
- Magnésium : 8 ppm  
- Dioxyde de carbone dissous : 20 ppm

- 35 Le pH est voisin de 8.

Puis sous agitation moyenne, on ajoute 100 grammes d'un lait de chaux concentré à 20 %, soit 20 g de Ca(OH)<sub>2</sub> ou 10,8 g de calcium. Les particules

d'hydroxyde de calcium dans le lait de chaux ont un diamètre moyen inférieur à 6 microns.

En moins de 60 secondes, le pH se stabilise vers 9,8.

Après précipitation, la suspension aqueuse (sans tenir compte de la très faible dilution) a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm
- Carbonates de calcium : 370 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 250 ppm
- Calcium : 20 ppm
- Sodium : 160 ppm
- Magnésium : 5 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : traces

On prélève un échantillon pour fabriquer une formette de papier selon la méthode classique (Formette Franck). A partir de cette suspension, on peut fabriquer des formettes, riches en carbonate de calcium fixé. On trouve un taux de rétention proche de 90 %, à partir d'un grammage de 25 g/m<sup>2</sup>, ceci sans ajouter d'agent de rétention. Au-delà de 80 g/m<sup>2</sup>, le taux de rétention devient proche de 100 %. La formette contient environ 13,5 % de carbonate de calcium.

On peut ramener le pH vers des valeurs plus faibles en injectant dans la suspension un gaz contenant 10 % de dioxyde de carbone ou plus, en neutralisant les éléments alcalins, essentiellement la soude.

### Exemple 3 :

On prépare une suspension aqueuse de fibres cellulosiques à partir d'une composition de fabrication contenant de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Dans un réacteur de 100 litres, on introduit 100 litres de la suspension ayant la composition chimiques suivante : (ppm = parties par million).

- Fibres : 2280 ppm
- Hydrogénocarbonates : 950 ppm
- Calcium : 65 ppm
- Sodium : 300 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : 5 ppm

Le pH est voisin de 8,4.

Puis sous agitation moyenne, on ajoute 100 grammes d'un lait de chaux concentré à 20 %, soit 20 g de Ca(HO)<sub>2</sub> ou 10,8 g de calcium.

Le pH se stabilise rapidement vers 8,8.

Après précipitation, la suspension aqueuse (sans tenir compte de la très faible dilution) a la composition suivante :

- Fibres : 2300 ppm

- Carbonates de calcium : 420 ppm (fixé sur les fibres et fibrilles de cellulose)
- Hydrogénocarbonates/carbonates : 700 ppm
- Calcium : 3 ppm
- Sodium : 300 ppm
- Dioxyde de carbone dissous : traces

5 On prélève un échantillon pour fabriquer une formette de papier selon la méthode classique (Formette Franck). A partir de cette suspension, on peut fabriquer des formettes, et selon le taux de rétention des particules fines de cellulose riches en carbonate de calcium fixé, on trouve un taux de rétention des charges minérales  
10 proche de 90 %, à partir d'un grammage de 25 g/m<sup>2</sup>, ceci sans ajouter d'agent de rétention. Au-delà de 80 g/m<sup>2</sup>, le taux de rétention devient proche de 100 %. La formette contient environ 15 % de carbonate de calcium.

15 Si l'on souhaite obtenir un pH inférieur à 8, on injecte du dioxyde de carbone dilué dans l'air jusqu'à 10 %. On récupère le dioxyde de carbone des fumées de combustion de chaudière. Le dioxyde de carbone reforme essentiellement de l'hydrogénocarbonate de sodium.



## REVENDICATIONS

1) Procédé pour fixer une charge minérale sur des fibres cellulosiques en suspension aqueuse, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme milieu réactionnel une suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière, comprenant au moins des hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et à ajouter audit milieu réactionnel, un hydroxyde de la charge minérale, pour précipiter des carbonates ou silicates de la charge minérale sur les fibres.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de fibres cellulosiques comprend des hydrogénocarbonates de sodium.

3) Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la suspension aqueuse de fibres cellulosiques comprend de plus des hydrogénocarbonates de calcium et/ou de magnésium.

4) Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le titre alcalimétrique complet de la suspension aqueuse est compris entre 2 et 30° F.

5) Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend entre 20 et 1000 ppm d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ ).

6) Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la suspension aqueuse comprend entre 5 et 200 ppm d'ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et/ou entre 5 et 200 ppm d'ions magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

7) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydroxyde de la charge minérale est un hydroxyde de calcium.

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'hydroxyde de calcium est ajouté sous forme de lait concentré ou sous forme soluble.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit lait comprend des particules d'hydroxyde de calcium d'un diamètre moyen inférieur à 6  $\mu\text{m}$ .

10) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après l'étape de précipitation des carbonates ou silicates de la charge minérale sur les fibres, on injecte dans la suspension aqueuse, un gaz comprenant du dioxyde de carbone afin de neutraliser et stabiliser le pH de la suspension aqueuse de fibres cellulosiques.

11) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière est obtenue à partir d'une pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou thermomécanique ou de leurs mélanges.

12) Procédé de fabrication d'une feuille de papier, caractérisé en ce qu'il consiste à :

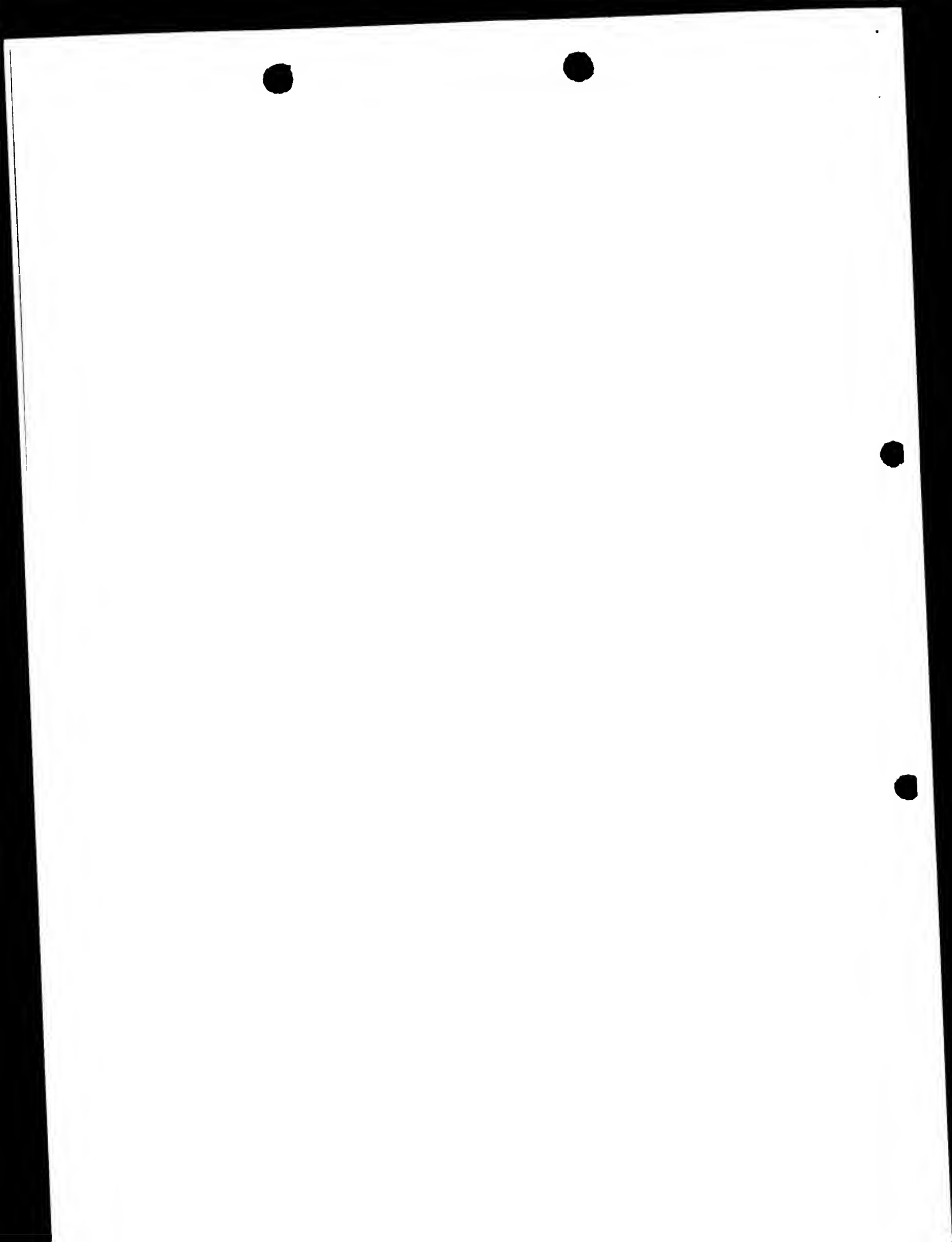
- 5 a) préparer ou fournir une composition de fabrication à base d'eau et d'une  
pâte de fibres papetières chimique blanchie ou écrue, d'une pâte mécanique ou  
thermomécanique, ou de leurs mélanges, comprenant en équilibre ionique au moins  
des ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux, et des ions hydrogénocarbonates,  
carbonates ou silicates ;
- b) ajouter à ladite composition de fabrication, un hydroxyde d'une charge  
minérale pour fixer ladite charge minérale sur les fibres papetières, et
- c) former une feuille de papier humide sur une machine à papier à partir des  
fibres papetières ainsi chargées en suspension et sécher ladite feuille.
- 10 13) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il consiste de  
plus à :
- d) récupérer les eaux d'égouttage de l'étape c) et injecter dans celles-ci, un gaz  
comprenant du dioxyde de carbone pour neutraliser et stabiliser le pH desdites  
eaux, et
- 15 e) recycler les eaux ainsi traitées dans la composition de fabrication de  
l'étape a).
- 14) Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la  
composition de fabrication comprend en équilibre ionique des ions sodium et des ions  
hydrogénocarbonates.
- 20 15) Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que la  
composition de fabrication est obtenue à partir d'une pâte issue d'un procédé de  
désencrage de papiers de récupération.

**ABREGE**

L'invention concerne un procédé pour fixer une charge minérale sur des fibres cellulosiques en suspension aqueuse.

Selon l'invention, ce procédé consiste à utiliser comme milieu réactionnel une suspension aqueuse de fibres cellulosiques issue d'une fabrication papetière, comprenant au moins des hydrogénocarbonates, carbonates ou silicates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et à ajouter audit milieu réactionnel, un hydroxyde de la charge minérale, pour précipiter des carbonates ou silicates de la charge minérale sur les fibres.

L'invention trouve notamment application dans la fabrication du papier.



1/1

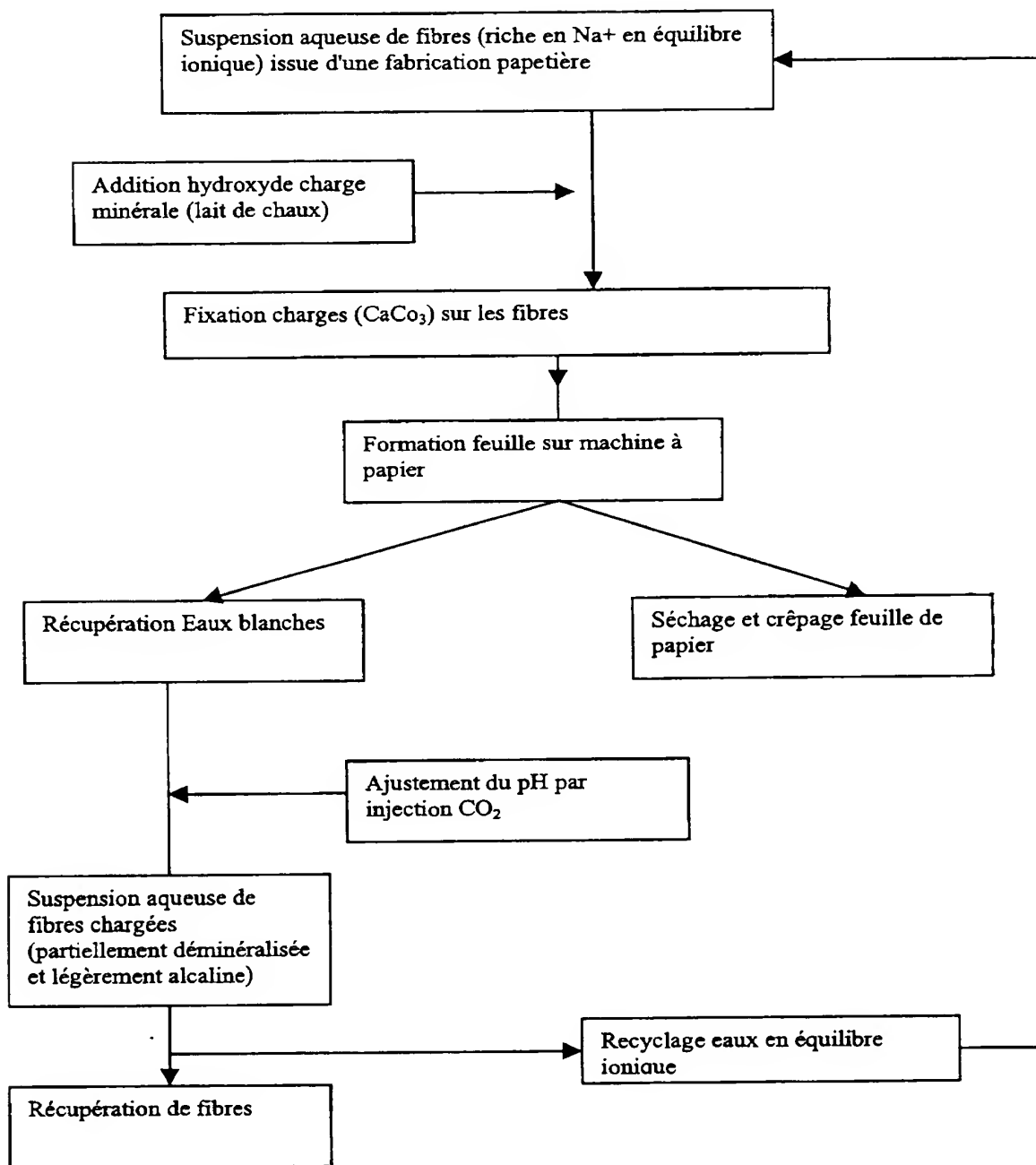


FIGURE 1

